

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07109317
PUBLICATION DATE : 25-04-95

APPLICATION DATE : 14-10-93
APPLICATION NUMBER : 05281885

APPLICANT : SHIN ETSU CHEM CO LTD;

INVENTOR : MATSUDA TAKASHI;

INT.CL. : C08F216/14 C08F 20/24 C08F 30/08 // C09D 5/00 C09D 5/00 C09D129/10

TITLE : FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a fluorine-containing copolymer, having excellent adhesion to various substrates without impairing excellent surface characteristics, capable of forming a coating film having durability and useful as various water or oil repellents, mold release agents, treating agents for artificial soil, protecting agents for outer walls of buildings, etc., and various industrial materials.

CONSTITUTION: This fluorine-containing copolymer comprises a monomer mixture of (1) 50-99.9 pts.wt. polyfluoroalkylvinyl monomer with (2) 0.1-1.9 pts.wt. silicone-based vinyl monomer having at least one hydrolyzable group bound to silicon atom in the molecule and (3) 0-49.0 pts.wt. vinyl monomer copolymerizable with the component (1). The polyfluoroalkylvinyl monomer is, e.g. an acrylic or a methacrylic ester containing a fluoroalkyl group.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-109317

(43)公開日 平成7年(1995)4月25日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 F 216/14
20/24
30/08
// C 09 D 5/00
MKZ
MMT
MNU
PPG
PSD

識別記号 廣内整理番号 F I
技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-281885

(22)出願日 平成5年(1993)10月14日

(71)出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(72)発明者 鷹合 俊雄
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内
(72)発明者 木下 博文
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内
(74)代理人 弁理士 ▲高▼野 俊彦 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含フッ素共重合体

(57)【要約】

【目的】 優れた表面特性を阻害することなく、各種基材に対し優れた密着性を持つ、耐久性の有るコーティング膜を形成することができ、各種撥水、撥油剤や離型剤、人工土壤用処理剤、建物の外壁保護剤等、各種工業材料として有用な含フッ素共重合体を提供する。

【構成】 含フッ素共重合体は、(1)50.0~9.9重量部のポリフルオロアルキルビニル単量体、(2)0.1~1.9重量部の、分子中に少なくとも1個のケイ素原子に結合した加水分解可能な基を含有するシリコーン系ビニル単量体、(3)0~49.0重量部の、前記(1)成分と共に重合可能なビニル系単量体、の単量体混合物からなる。前記ポリフルオロアルキルビニル単量体は、例えばフルオロアルキル基含有アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記単量体混合物からなる含フッ素共重合体。

(1) 50.0~99.9重量部のポリフルオロアルキルビニル単量体

(2) 0.1~1.9重量部の、分子中に少なくとも1個のケイ素原子に結合した加水分解可能な基を含有するシリコーン系ビニル単量体

(3) 0~49.0重量部の、前記(1)成分と共に重合可能なビニル系単量体

【請求項2】 前記ポリフルオロアルキルビニル単量体が、フルオロアルキル基含有アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである請求項1記載の含フッ素共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、含フッ素共重合体に関する。さらに詳しくは、各種基材に対する密着性に優れ、耐久性のある撥水・撥油性、非粘着性、耐薬品性等の優れた表面特性を示す含フッ素共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】 フッ素原子含有共重合体系の樹脂は、フッ素化合物特有の低表面エネルギーを生かし、繊維用撥水・撥油剤、離型剤、建物の外壁保護剤、光学材料など特殊な工業材料として有用とされているが、かかる低表面エネルギーゆえに各種基材に対する密着性には乏しく、耐久性、耐摩耗性を有するポリマーを得るのは困難であった。

【0003】 そのため、通常、基材に対する密着性付与に有効とされているヒドロキシル基、カルボキシル基などを含有するビニル単量体、例えば2-エチルヒドロキシアクリレート、アクリル酸など、または無水マレイン酸を共重合させた樹脂なども提案されているが、満足し得るものでは無かった。

【0004】 そこで本発明は、優れた表面特性を阻害することなく、各種基材に対し優れた密着性を持つ、耐久性の有るコーティング膜を形成することができ、各種撥水、撥油剤や離型剤、人工土壤用処理剤、建物の外壁保護剤等、各種工業材料として有用な含フッ素共重合体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、特に密着耐久性に優れた含フッ素共重合体について種々検討した結果、ポリフルオロアルキルビニル単量体にケイ素原子に結合した加水分解可能な基を含有するシリコーン系ビニル単量体、例えば加水分解性基を含有するビニルシラン、ビニロキシシラン、アクリルシランなどを共重合させたものが、ガラス、繊維、砂、セラミック、紙、プラスチック、金属などの基材と容易にかつ強固に密着し、この硬化した樹脂表面はフッ素化合物特有の撥水・撥油

性、非粘着性を示すということを見出し、本発明を完成させた。

【0006】 すなわち本発明は、下記単量体混合物からなる含フッ素共重合体を提供する。

(1) 50.0~99.9重量部のポリフルオロアルキルビニル単量体

(2) 0.1~1.9重量部の分子中に少なくとも1個のケイ素原子に結合した加水分解可能な基を含有するシリコーン系ビニル単量体

10 (3) 0~49.0重量部の前記(1)成分と共に重合可能なビニル系単量体

【0007】 前記ポリフルオロアルキルビニル単量体は、例えばフルオロアルキル基含有アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである。

【0008】 以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の組成物を構成する前記(1)成分は、ポリフルオロアルキル基を含有するビニル系単量体であり、このフルオロアルキル基はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基などのアルキル基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子で置換した基であればよい。

【0009】 このような基を含有するビニル系単量体としては、次式 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ で示さ

30 れる化合物、また、次式 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n\text{OC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n\text{OC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n\text{OC}_3\text{F}_7$ で示されるような誘導体が例示される。

【0010】 前記ポリフルオロアルキルビニル単量体は、上記した化合物の2種以上の混合物であってもよい。また、このポリフルオロアルキルビニル単量体は、

40 そのフッ素含有量が高い程目的とする表面特性効果もよくなるので、フッ素化アルキル基がブチル基以上のものとすることが好ましい。

【0011】 また、このポリフルオロアルキルビニル単量体の共重合体中における成分比は、それが50重量%以下では表面特性効果が充分でなくなり、99.9重量%以上では表面特性は期待できるが密着耐久性が低下してしまうので、50~99.9重量%の範囲とする必要がある。好ましくは、60~99.5重量%とされる。

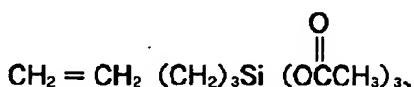
50 【0012】 つぎに、前記(2)成分としてのシリコーン系ビニル単量体は、前記(1)成分としてのフルオロ

アルキル基含有ビニル単量体と共に重合するためのビニル基とケイ素原子に結合した加水分解可能な基とを含有することができる必須要件とされるものである。

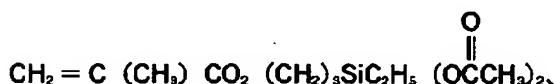
【0013】この加水分解可能な基としては、例えばアセトキシ基、オクタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシロキシ基、ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルケトオキシム基等のケトオキシム基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、イソプロペニルオキシ基、1-エチル-2-メチルビニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基等のアミノ基、ジメチルアミノキシ基、ジエチルアミノキシ基等のアミノキシ基、N-メチルアセトアミド基、N-エチルアセトアミド基、N-メチルベンズアミド基等のアミド基等を挙げることができるが、これらはこの加水分解性基自身がケイ素原子から外れて系外に飛散されるものでなければならないので、電子的に安定なもの、立体障害性の大きいもの、加水分解後に高沸点物質を生成するものは避けるようにするのがよい。

【0014】従って、このシリコーン系ビニル単量体としては、次式 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{S}\text{I}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{S}\text{I}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{S}\text{I}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{S}\text{I}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}\text{O}_2(\text{CH}_2)_3\text{S}\text{I}\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{S}\text{I}\text{C}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{S}\text{I}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{S}\text{I}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、

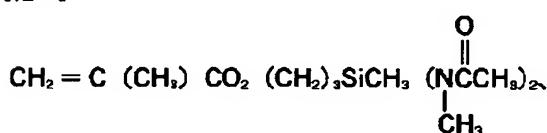
【化1】



【化2】



【化3】



$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{S}\text{I}\text{CH}_3(\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{S}\text{I}\text{C}_6\text{H}_5(\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、

【化4】



$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3(\text{OCCH}_3)_2$ 、

【化5】



$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3(\text{OCCH}_3)_2$ 、

【化6】



$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_2$

で示されるもの、またはこれらの部分加水分解物などが例示される。

【0015】なお、このシリコーン系ビニル単量体の共重合体中における成分比は、それが0.1重量%以下では得られる共重合体が充分な性能を示さず、1.9重量%を超えると架橋密度が高すぎてポリマーが脆くなり、

20 重合反応中にゲル化するおそれもあるので、0.1～1.9重量%の範囲、より好ましくは0.5～1.5重量%とするのがよい。

【0016】つぎに、本発明の組成物を構成する共重合体の前記(3)成分としてのビニル系単量体は、この共重合体の皮膜の強度、硬度、基材への密着性、耐汚染性などを調節する目的で添加される任意成分であり、これにはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)

30 アクリレートなどのアクリレート、メタクリレート類、 γ -トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート、 γ -ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリルプロピル(メタ)アクリレートなどのケイ素含有アクリレート、メタクリレート類、スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族系ビニル化合物、マレイン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸と炭素数1～18の1価アルコールとのジエステル類、マレイン酸無水物、n-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが例示されるが、これらは共重合体中に4.9重量%までの成分比となるようにすればよい。

【0017】本発明の組成物の主要成分となる共重合体は、上記した(1)～(3)成分としての単量体をラジカル反応開始剤を用いて溶液重合などの公知の方法で共重合させることによって得ることができる。このラジカル反応開始剤としては、アソビスイソブチロニトリル、ジ-t-ブチルバーオキサイド、ジベンゾイルバーオキサイド、t-ブチルバーエンゾエート、メチルエチルケ

50 トンバーオキシドなどが例示される。

【0018】また、この反応はフッ素化アクリレートの含有量が多いために、メタキシレンヘキサフロリド、エフトップEFL-102（商品名、トーケムプロダクツ社製）などのようなフッ素系溶剤、または酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などのような有機溶剤中で行うのがよく、さらに場合によってはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級1価アルコールと前記溶剤との混合溶剤中、またはメルカプタン類などの連鎖移動剤の存在下で実施してもよい。

【0019】本発明の組成物は、通常は上記した共重合体の有機溶剤溶液として提供されるが、これにはテトラブトキシチタンなどのチタン化合物、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジアセテートなどの錫化合物のような硬化触媒を添加してもよい。

【0020】本発明の共重合体は、ガラス、繊維、紙、プラスチック、金属などの基材と容易にかつ強固に密着して硬化膜を形成する。この硬化膜は、共重合体中にフッ素原子が含まれていることから優れた撥水・撥油性を示し、かつ非粘着性である。従って、繊維・紙用撥水撥油、防汚コート材、外壁用保護剤、剥離紙、金型用離型剤などとして使用することができるという有用性を示す。なお、この適用に当っては、これをそのままクリヤーなコーティング剤として使用しても、あるいは顔料などを添加して使用してもよい。

【0021】

【実施例】次に、本発明の実施例を説明する。なお、実施例中の「部」とあるのは重量部を示す。

【0022】攪拌装置、不活性ガス導入口、還流冷却器及び温度計を取り付けた四ツロフラスコに、メタキシレンヘキサフロリド235部及びアゾビスイソブチロニトリル0.5部とともに、次のA～Fの各式で表されるポ

リフルオロアルキルビニル単量体のいずれか一種又は二種と、次の（1）ビニルトリエトキシシラン（シラン1）又は（2）トリメトキシシラン（シラン2）と、任意成分として次のI～IVの各式で表されるビニル単量体のいずれかとをそれぞれ表1に示すような実施例1～7及び比較例1～7に対応する配合量で仕込み、窒素ガスを通気しながら60～70℃で5時間反応させ、ついでそのままの温度で15時間熟成した。

【0023】（ポリフルオロアルキルビニル単量体A～F）

A : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$

B : $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$

C : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_8\text{F}_7$

D : $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_8\text{F}_7$

E : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$

F : $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$

【0024】（シラン1、2）

（1）ビニルトリエトキシシラン

$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

（2）トリメトキシシラン

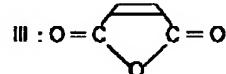
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

【0025】（ビニル系単量体I～IV）

I : $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$

II : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$

【化7】



IV : $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

【0026】

【表1】

例No.	ポリフルオロアルキル ビニル単量体						シラン		ビニル単量体				接触角(度)			沸騰後の 硬化被膜 pH4,10
	A	B	C	D	E	F	1	2	I	II	III	IV	初期	pH4	pH10	
実施例	1	99					1						115	111	110	変化なし
	2	99						1					114	118	114	"
	3	80						1	19				107	105	103	"
	4	80					0.5	19.5					98	95	99	"
	5	50	48.5				1.5						111	111	112	"
	6		70					1	29				101	103	100	"
	7			99				1					108	118	110	"
比較例	1	100											100	-	-	脱落
	2	70							30				105	-	-	"
	3		70						30				100	-	-	"
	4	50			45					5			106	-	-	"
	5	50							50				83	-	-	"
	6	70								30	89		-	-	-	"
	7				50	50							77	-	-	"

【0027】次に、この母液をメタキシレンヘキサフロリドで固型分1%となるように希釈し、これを基材としてのガラス板に塗布したのち、150℃で30分間熱処理を行った。次に、このガラス板をpH4及びpH10の標準緩衝液中で2時間煮沸し、水洗後、150℃で30分乾燥させる。次に、煮沸試験前と後のガラス板について、純水に対する接触角を測定した。その結果を表1に示した。

【0028】表1から判るように、各実施例ともpH4及びpH10の標準緩衝液中での煮沸後でも接触角がほとんど変わらず、硬化被膜にも変化がなかったが、比較

20 例はいずれも硬化被膜が脱落した。このように、実施例の優位性が確認できた。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の含フッ素共重合体は、加水分解性基含有シリコーン系ビニル単量体の導入により、優れた表面特性を阻害することなく、各種基材に対し優れた密着性を持つ、耐久性の有るコーティング膜を形成する。従って、各種撥水、撥油剤や離型剤、人工土壤用処理剤、建物の外壁保護剤等、各種工業材料として有用である。

30

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
C 0 9 D 129/10 識別記号 F I
P F P 技術表示箇所

(72) 発明者 山口 浩一
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内
(72) 発明者 松田 高至
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内